

Oxymercurierung von Homobarrelen, Bicyclo[2.2.2]octadien und Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-en

Ekkehard Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 24. März 1976

Die Oxymercurierung von Homobarrelen (1), Bicyclo[2.2.2]octadien (9) und Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-en (24) läuft ohne Umlagerung ab. Man erhält aus 1 und 9 in Tetrahydrofuran *endo*- und *exo-cis*-Addukte, in Methanol hingegen aus 1, 9 und 24 *cis*- und *trans*-Addukte. Als Mechanismus wird für die Bildung der *cis*-Addukte eine konzertierte *cis*-Addition, für die der *trans*-Addukte ein Reaktionsablauf über Mercuriniumionen vorgeschlagen, wobei letzterer nur bei einem *endo*-Angriff an 1 bzw. *exo*-Angriff an 9 beobachtet wird. Die Demercurierung der erhaltenen Organomercurverbindungen mit Natriumamalgam/NaOD verläuft stereospezifisch unter Retention.

Oxymercuration of Homobarrele, Bicyclo[2.2.2]octadiene and Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene

The oxymercuration of homobarrele (1), bicyclo[2.2.2]octadiene (9) and tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (24) takes place without rearrangement. From 1 and 9 in tetrahydrofurane *endo* and *exo cis*-adducts are obtained, on the other hand *cis* and *trans*-adducts from 1, 9 and 24 in methanol. As a mechanism for the formation of the *cis*-adducts a concerted *cis*-addition is proposed, for the formation of the *trans*-adducts a reaction is proposed through mercurinium ions, the latter being only observed in the case of *endo*-attack on 1 and *exo*-attack on 9. The demercuration with sodium amalgam/NaOD of the organomercury compounds thus obtained occurs stereospecifically with retention.

Die Oxymercurierung¹⁾ von Olefinen, kombiniert mit der reduktiven Demercurierung¹⁾ ist eine vielseitige präparative Methode zur Einführung funktioneller Gruppen. Trotz zahlreicher Untersuchungen der Kinetik und Stereochemie^{1, 2)} ist der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht völlig geklärt, insbesondere fehlt eine einheitliche Theorie bezüglich der Stereochemie. Während Cyclohexen und Cyclopenten³⁾ *trans*-Addition ergeben, liefert Norbornen nur *cis*-Addukte⁴⁾, Bicyclo[2.2.2]octen je nach Bedingungen *cis*- und *trans*-Produkte⁵⁾. Zur Erklärung der *trans*-Stereochemie wurden Mercuriniumionen⁵⁾ vorgeschlagen, sicher nachgewiesen werden konnten sie bisher nur unter den von Olah⁶⁾ angewandten Bedingungen (FSO₃H/SbF₅/SO₂ bei -70°C). Für σ -überbrückte Mercuriniumionen als Zwischenstufen sprechen die Unter-

¹⁾ W. Kitching, Organomet. Chem. Rev. 3, 61 (1968), dort weitere Lit.

²⁾ J. Halpern und H. B. Tinker, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6427 (1967); H. C. Brown, M. H. Rei und K. T. Liu, ebenda 92, 1760 (1970).

³⁾ A. Brook und G. Whight, Acta Crystallogr. 4, 50 (1951); M. Anderson und P. Henry, Chem. Ind. (London) 1961, 2053; T. G. Traylor und A. W. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2746 (1963).

⁴⁾ T. G. Traylor und A. W. Baker, Tetrahedron Lett. 1959, 14.

⁵⁾ R. D. Bach und R. F. Richter, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4747 (1972).

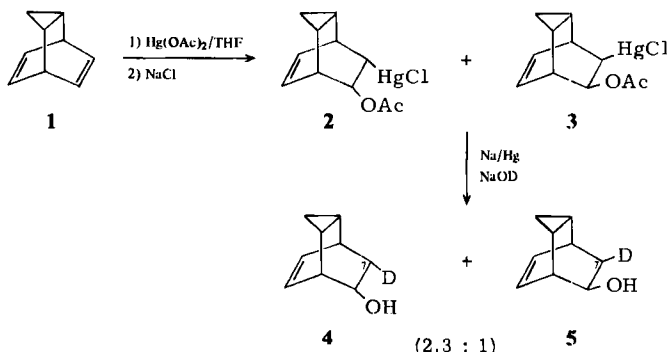
⁶⁾ G. A. Olah und P. R. Clifford, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1261, 2320 (1971).

suchungen der Oxymyrcurierung von Allenen⁷⁾ und ferner stereochemische Beobachtungen an substituierten Cyclohexenen⁸⁾, wobei die Autoren die Alternative eines *anti*-Ad_E3-Mechanismus ausschließen. Bei der großen Zahl widersprüchlicher mechanistischer Vorstellungen bezüglich der Oxymyrcurierung sind daher weitere Untersuchungen nötig. Neue mechanistische Erkenntnisse erhoffen wir uns von der Oxymyrcurierung mäßig gespannter Olefine wie Bicyclo[2.2.2]octadien, Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (Homobarrelen) und Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-en.

A. Umsetzungen in Tetrahydrofuran

1. Oxymyrcurierung von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (1)

Durch Umsetzung von **1** mit Quecksilberacetat in absolutem Tetrahydrofuran und anschließende Überführung der Organoquecksilberacetate mit Natriumchlorid in die Organoquecksilberchloride erhält man in 97proz. Ausbeute ein Gemisch von **2** und **3** im Verhältnis 2,3 : 1.



Aus dem NMR-Spektrum (und der Demercurierung, s. u.) folgt, daß in **1** nur die dem Dreiring abgewandte Doppelbindung reagiert hat: Die Signale der anderen Olefinprotonen bei $\tau = 3.7-4.5$ und der Dreiringprotonen bleiben erhalten. Aus der Kopplungskonstanten von 8 Hz für die Signale der OCH-Protonen [$\tau = 4.73$ (dd, $J = 3, 8$ Hz) und $\tau = 4.96$ (dd, $J = 3, 8$ Hz)] folgt weiterhin, daß ein Gemisch zweier *cis*-Addukte entstanden ist. In analogen 2,3-substituierten Norbornenen und ähnlichen Verbindungen beträgt die 2-H/3-H-*cis*-Kopplung 4–10 Hz, die entsprechende *trans*-Kopplung dagegen 2–3 Hz⁹⁾. Das Auftreten von weiteren Verbindungen (z. B. *trans*-Addukten und Umlagerungsprodukten) neben **2** und **3** kann auf Grund des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Auch die Umsetzung von **1** mit Quecksilberacetat in Eisessig oder Acetonitril liefert nur **2** und **3** (Verhältnis 2/3 in Eisessig 2.5 : 1, in Acetonitril 1.85 : 1).

Durch Demercurierung des Gemisches 2/3 mit Natriumamalgam/NaOD erhält man die Alkohole **4** und **5**, die sich gaschromatographisch trennen lassen. Der Vergleich

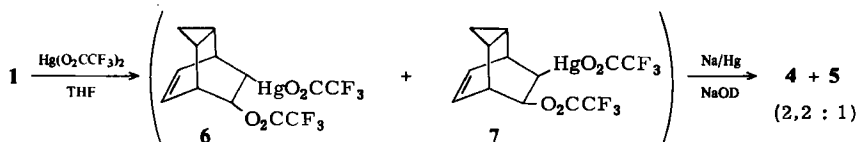
⁷⁾ R. D. Bach, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1771 (1969); W. L. Waters, W. S. Linn und C. Caserio, ebenda **90**, 6741 (1968).

⁸⁾ D. J. Pasto und J. A. Gontarz, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6902 (1971).

⁹⁾ F. R. Jensen, J. J. Müller, S. J. Cristol und R. S. Beckley, J. Org. Chem. **37**, 4341 (1972); E. Vedejs und M. F. Salomon, ebenda **37**, 2075 (1972); K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. **97**, 2798 (1964).

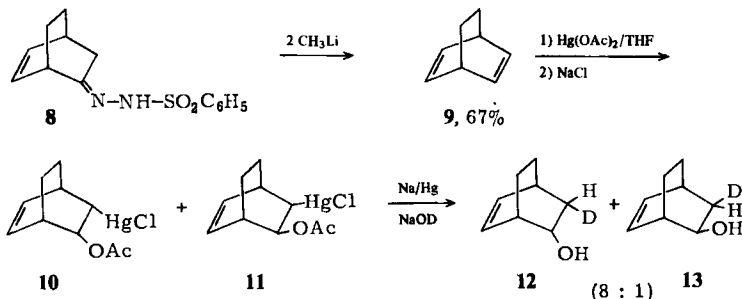
ihrer NMR-Spektren mit Literaturwerten der nichtdeutierten Verbindungen¹⁰⁾ ergibt: Im Spektrum von **4** fehlt das Signal bei $\tau = 8.95$ (*exo*-7-H), das Signal bei $\tau = 8.00$ (*endo*-7-H) hat hingegen seine normale Intensität. Ebenso ist im Spektrum von **5** die Intensität des Multipletts bei $\tau = 8.90$ (*endo*-7-H u. a.) um 1H verringert, die des Signals bei $\tau = 8.25$ (*exo*-7-H) unverändert. Die Zuordnung der Signale ergibt sich aus NMR-Shift-Messungen¹⁰⁾. Es folgt somit, daß **4** und **5** an C-7 jeweils spezifisch *cis*-ständig zur OH-Gruppe deuteriert sind. Da bei der Demercurierung mit Natriumamalgam im Gegensatz zu der mit Natriumborhydrid die Konfiguration am substituierten Kohlenstoff-Atom erhalten bleibt¹¹⁾, ist die Bildung von **4** und **5** ein weiterer Beweis für die Konstitution **2** und **3**. Das Verhältnis 2/3 ergibt sich lt. NMR-Spektren von **2** und **3** und GC-Analysen von **4** und **5** zu 2,3 : 1.

Mit Quecksilbertrifluoacetat in Tetrahydrofuran erhält man aus **1** die analogen Verbindungen **6** und **7**, die jedoch wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht sondern sofort mit Natriumamalgam/NaOD demercuriert wurden. Da bei der Demercurierung die spezifisch deuterierten Verbindungen **4** und **5** entstehen, müssen die *cis*-Addukte **6** und **7** vorgelegen haben.



2. Oxymercurierung von Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**9**)

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**9**) läßt sich in guter Ausbeute und einfacher als in der Literatur¹²⁾ beschrieben durch Umsetzung des Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on-benzolsulfonylhydrazons (**8**) mit 2 Äquivalenten Methyllithium herstellen:



9 reagiert mit Quecksilberacetat in absolutem Tetrahydrofuran analog wie **1** zu einem Gemisch von *endo*- und *exo*-*cis*-Addukten; nach Umwandlung der primär entstehenden Organoquecksilberacetate mit Natriumchlorid in die entsprechenden Organoqueck-

¹⁰⁾ W. Kirmse und K. H. Wahl, Chem. Ber. **107**, 2768 (1974); G. Wenzinger und J. Ors, J. Org. Chem. **39**, 2060 (1974).

¹¹⁾ F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol und R. S. Beckley, J. Org. Chem. **37**, 4341 (1972); H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8665 (1973).

¹²⁾ C. A. Grob, H. Kny und A. Gagneux, Helv. Chim. Acta **40**, 130 (1957).

silberchloride erhält man in 73proz. Ausbeute **10** und **11** als nicht trennbares Gemisch. In Eisessig als Lösungsmittel läßt sich die Ausbeute auf 93% verbessern.

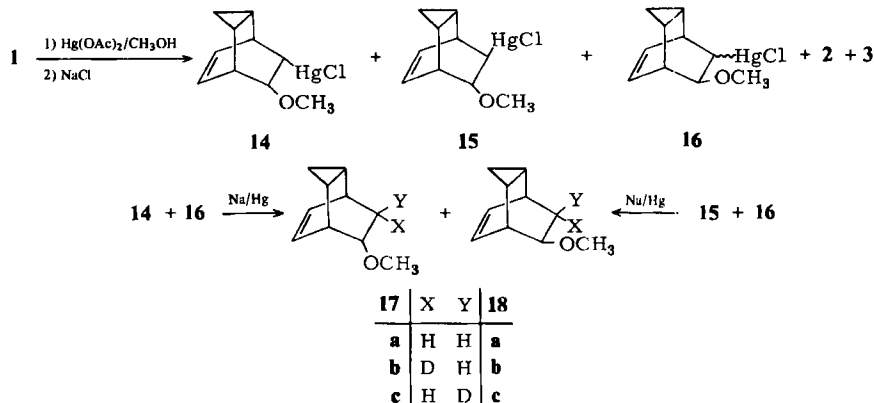
Aus dem NMR-Spektrum des Gemischs **10** und **11** ergibt sich anhand der Kopplungskonstante von 8.5 Hz der OCH- und HgCH-Protonen für das Hauptprodukt die Konstitution mit *cis*-Anordnung der Substituenten (Literaturwerte für die *cis*-Kopplung in 2,3-disubstituierten Bicyclo[2.2.2]octanen betragen 7.3–8.3 Hz, für die *trans*-Kopplung 2.6 Hz^{9,11}). Ein weiterer Konstitutionsbeweis für **10** und **11** gründet sich auf die stereospezifische Demercurierung mit Natriumamalgam/NaOD zu **12** und **13**, die sich gaschromatographisch trennen lassen und deren Isotopenverteilung dann analog zu den Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-Verbindungen mittels NMR-Spektren bestimmt werden kann: für **12** ist die Intensität des Multipletts bei $\tau = 8.5-9.2$ (*endo*-3-H u. a.) gegenüber der nicht-deutierten Verbindung um 1H verringert, die des Multipletts bei $\tau = 7.9-8.4$ (*exo*-3-H) unverändert. Entsprechend ist im Spektrum von **13** die Intensität des Multipletts bei $\tau = 8.00$ (*endo*-3-H) unverändert und die des Multipletts bei $\tau = 8.15-8.60$ (*exo*-3-H u. a.) um 1H verringert.

B. Oxymercurierung in Methanol

1. Oxymercurierung von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**1**)

Bei der Umsetzung von **1** mit Quecksilberacetat in Methanol und anschließender Umwandlung der Organoquecksilberacetate mit Natriumchlorid in die Organoquecksilberchloride entsteht ein Gemisch, das sich mittels präp. Dünnschichtchromatographie trennen läßt. Man erhält zwei Methoxyverbindungen **14** und **15** weitgehend rein und ferner ein Gemisch von Acetoxyverbindungen, die nach dem NMR-Spektrum mit **2** und **3** identisch sind.

14 und **15**, die im Verhältnis 1.55 : 1 anfallen, sind durch geringe Mengen **16** verunreinigt, wie an den Demercurierungsprodukten (s. u.) zu erkennen ist. Die Konstitution von **14** und **15** ergibt sich aus den NMR-Spektren und der Demercurierung. Anhand der für die analogen Acetoxyverbindungen oben angeführten Kriterien läßt sich aus den Spektren von **14** und **15** ebenfalls ein nichtumgelagertes Molekülgerüst und Addition an die dem Dreiring abgewandte Doppelbindung ableiten. Ferner folgt aus der Kopplungskonstanten der HgCH- und OCH-Protonen von 7.5 Hz bei **14** und 3 Hz bei **15** die *cis*-Anordnung in **14** und die *trans*-Anordnung in **15**.



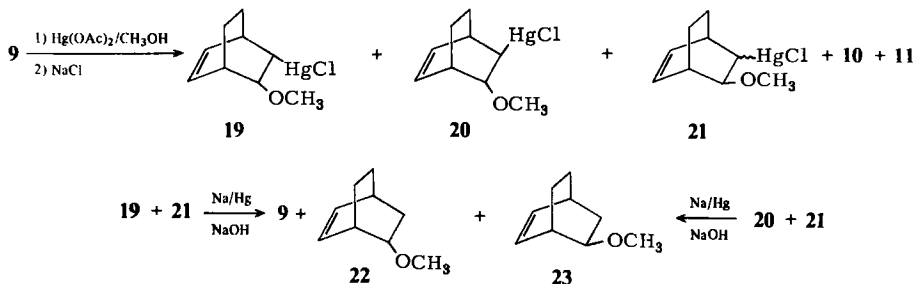
Führt man die Demercurierung der mit **16** verunreinigten Organoquecksilberverbindungen **14** und **15** mit Natriumamalgam/NaOH aus, so entstehen die bereits bekannten¹⁰⁾ Verbindungen **17a** und **18a** im Verhältnis $17a/18a = 17.2:1$ (aus **14**) und $25.4:1$ (aus **15**).

Verwendet man Natriumamalgam/NaOD bei der Demercurierung, so zeigt sich im NMR-Spektrum von **17** eine spezifische Deuterierung: aus **14** bildet sich **17b**, da im Spektrum der erhaltenen Verbindung das Multiplett bei $\tau = 8.90$ (*exo*-7-H) verschwunden und das Signal bei $\tau = 8.15$ (*endo*-7-H) erhalten geblieben ist. Die aus **15** entstehende Verbindung **17** zeigt im NMR-Spektrum ein Signal bei 8.90, das Multiplett bei $\tau = 8.15$ hingegen ist verschwunden; es handelt sich somit um Verbindung **17c**. Eine Bestimmung der Stereochemie von **18** anhand der Intensität der charakteristischen Signale bei $\tau = 8.35$ (*exo*-7-H) und $\tau = 8.80$ (*endo*-7-H) war wegen der geringen Substanzmenge schwierig. Die bei der Demercurierung des Gemischs **14** und **16** mit Natriumamalgam/NaOD erhaltene Verbindung **18** hat lt. NMR-Spektrum wahrscheinlich die Struktur **18c** (d. h. *cis*), die aus dem Gemisch **15** und **16** entstandene hingegen die Struktur **18b** (d. h. *trans*).

Wie schon bei den Acetoxyverbindungen erwähnt, kann die Stereochemie der Demercurierungsprodukte zusätzlich als Beweis zur Konstitution der entsprechenden Organoquecksilberverbindungen herangezogen werden. Die Verunreinigung von **14** und **15** durch geringe Mengen **16** ist nur auf Grund der Demercurierungsprodukte festzustellen.

2. Oxymercurierung von Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**9**)

Wie aus **1**, so erhält man auch bei der Oxymercurierung von **9** in Methanol ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Addukten. Mittels präp. Dünnschichtchromatographie lassen sich 2 weitgehend reine Methoxyverbindungen **19** und **20** (Verhältnis 1.6 : 1) und ein Gemisch der Acetoxyverbindungen **10** und **11** abtrennen. **19** und **20** sind durch geringe Mengen **21** verunreinigt, was bei der Demercurierung (s. u.) zu erkennen ist. Aus den NMR-Spektren von **19** und **20** ist, wie oben beschrieben, die Bestimmung der Struktur und Stereochemie möglich: Die Kopplungskonstante von 7.5 Hz für die OCH-Protonen in Verbindung **19** beweist die *cis*-Anordnung, die Kopplungskonstante von 3.5 Hz für das HgCH-Proton in **20** die *trans*-Anordnung der Substituenten.



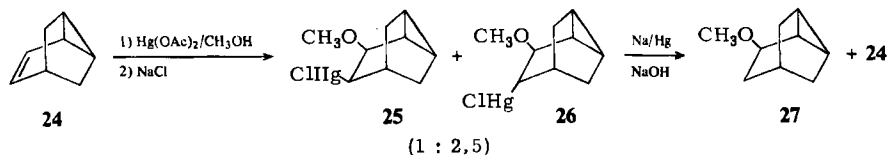
Demercuriert man die mit etwas **21** verunreinigte Verbindung **19** mit Natriumamalgam/Natronlauge, so entsteht neben **9** ein Gemisch von **22** und **23** (im Verhältnis 17.4 : 1), aus dem mit **21** verunreinigten Isomeren **20** erhält man die gleichen Verbindungen, jedoch im Verhältnis 12.6 : 1.

Die Bestimmung der Stereochemie von **22** und **23** erfolgte durch unabhängige Synthese aus den entsprechenden Alkoholen nach bekannten Verfahren¹⁰⁾, ferner durch NMR-Shift-Messungen. Im Spektrum von **22** werden bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ die Signale für die olefinischen Protonen stärker verschoben ($\Delta\nu = 52 \text{ Hz}$)¹³⁾ gegenüber denen der gesättigten Äthanobrücke ($\Delta\nu = 35 \text{ Hz}$), es handelt sich somit bei **22** um das *endo*- und bei **23** um das *exo*-Isomere. Da sich sowohl aus **19** wie aus **20** bei der Demercurierung **22** bildet, ist daher auch die *endo*-Position der Methoxygruppe in **19** und **20** bewiesen. Ferner zeigt die NMR-Shift-Messung von **22**, daß das Signal bei $\tau = 8.0-8.5$ dem *exo*-3-H zuzuordnen und das *endo*-3-H im Bereich des Multipletts bei $\tau = 8.5-9.1$ zu finden ist.

Führt man die Demercurierung mit Natriumamalgam/NaOD aus, so zeigt die aus **19** erhaltene Verbindung **22** im NMR-Spektrum ein Signal bei $8.0-8.5$ (*exo*-3-H), dagegen eine um 1H verminderte Intensität des Multipletts bei $\tau = 8.5-9.1$ (*endo*-3-H u. a.). Bei der aus **20** erhaltenen Verbindung **22** fehlt hingegen das Signal bei $\tau = 8.0-8.5$, die Intensität des Signals bei $\tau = 8.5-9.1$ dagegen ist unverändert. Es liegt somit eine spezifische *cis*- bzw. *trans*-Deuterierung vor, die ebenfalls die Stereochemie von **19** und **20** bestätigt.

3. Oxymercurierung von Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-en (**24**)

Die Oxymercurierung von **24** in Methanol ergibt ebenfalls ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Organoquecksilberchloriden (**25** und **26**).



Man kann **25** und **26** durch präp. Dünnschichtchromatographie trennen und ihre Struktur und Stereochemie mittels NMR-Spektren bestimmen: da die Signale der olefinischen Protonen verschwunden sind, ist die Addition an die Doppelbindung von **24** erfolgt. Die Kopplungskonstante von 9 Hz für die OCH- und die HgCH-Protonen von **25** belegt die *cis*-Anordnung der Substituenten, die Kopplung von 3 Hz für das OCH-Proton von **26** die entsprechende *trans*-Anordnung. Die angegebenen Daten beweisen somit die Struktur von **25** und **26**. Sowohl **25** wie **26** ergeben bei der Demercurierung mit Natriumamalgam/Natronlauge die gleiche Verbindung **27** neben etwas **24**.

Diskussion der Ergebnisse

Als nützliche Methode zur Strukturaufklärung der Organoquecksilberverbindungen erweist sich die Demercurierung, insbesondere mit Hilfe von Natriumamalgam. Die Demercurierung mit Metallhydriden wie z. B. Natriumborhydrid, für die ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen wird¹⁴⁾, ist zur Bestimmung der Stereochemie ungeeignet, da bei einigen Systemen Umlagerungen eintreten können und ferner auch Inversion am Kohlenstoffatom bei der Substitution möglich ist. Mit Natriumamalgam hingegen ver-

¹³⁾ Die angegebenen Werte beziehen sich auf ein Europium-Komplex/Substanzverhältnis 0.23.

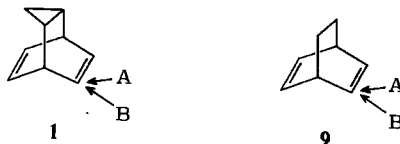
¹⁴⁾ G. M. Whitesides und J. S. Filippo, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6611 (1970).

läuft die Demercurierung wahrscheinlich über Carbanionen als Zwischenstufen, deren Protonierung bzw. Deuterierung bei einigen Beispielen als stereospezifisch beschrieben ist¹¹⁾.

Durch Vergleich der Stereochemie der Quecksilberverbindungen 14, 15 bzw. 19, 20 mit der der deuterierten Demercurierungsprodukte 17b/17c bzw. 22 läßt sich zeigen, daß auch diese Ringsysteme mit Natriumamalgam ohne Umlagerung und stereospezifisch unter Retention demercuriert werden. Aus der Struktur der Produkte ergibt sich ferner, daß ebenso die Oxymercurierung von 1, 9 und 24 ohne Umlagerung abläuft. Zwischenstufen mit größerer positiver Partiaalladung am Kohlenstoffatom scheiden daher aus, da die aus diesen Verbindungen entstehenden Kationen als sehr umlagerungsfreudig bekannt sind^{10, 15)}.

Bei allen drei Systemen (1, 9, 24) findet man signifikante Unterschiede in der Stereochemie der Oxymercurierung in nicht bzw. schwach nucleophilem (Tetrahydrofuran, Eisessig und Acetonitril) und stärker nucleophilem (Methanol) Lösungsmittel. In schwach nucleophilem Lösungsmittel entstehen nur *cis*-Produkte, die über eine konzertierte *cis*-Addition zu erklären sind, während sich in stärker nucleophilem Lösungsmittel *cis*- und *trans*-konfigurierte Produkte bilden. Deren Entstehung läßt sich erklären durch Konkurrenzreaktion zwischen der konzertierten *cis*-Addition und der Reaktion über Mercuriniumionen, die zu *trans*-Addukten führt. Da Tetrahydrofuran, Acetonitril und Eisessig sich trotz unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante gleichartig hinsichtlich der Stereochemie der Reaktion auswirken, hängt der unterschiedliche Lösungsmittelleffekt von der Nucleophilie des Lösungsmittels und nicht der Dielektrizitätskonstanten ab. Ein Reaktionsablauf über Mercuriniumionen bedarf also bei den Verbindungen 1, 9 und 24 eines stark nucleophilen Lösungsmittels. Eine reversible Bildung von Mercuriniumionen ist auch in schwach nucleophilem Lösungsmittel wahrscheinlich, jedoch erfolgt hierbei keine Abreaktion mit dem Nucleophil, so daß hier die konzertierte *cis*-Addition abläuft.

An 1 und 9 kann eine Addition aus 2 Richtungen erfolgen: ein Angriff aus Richtung A führt bei 1 gemäß der Nomenklatur zum *endo*-, bei 9 zum *exo*-Produkt, ein Angriff aus Richtung B entsprechend umgekehrt.



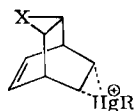
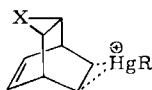
In schwach nucleophilem Lösungsmittel findet bei 1 29% Angriff aus Richtung A und 71% aus Richtung B statt (entsprechend 29% *cis-endo* und 71% *cis-exo*-Addukt), bei 9 11% Angriff aus Richtung A und 89% aus Richtung B (entsprechend 11% *cis-exo* und 89% *cis-endo*-Addukt). Diese Zahlenverhältnisse kommen dem Verhältnis der Stereoisomeren bei der Epoxidierung sehr nahe: Die Angriffsrichtung beträgt bei 1 20% A, 80% B, bei 9 5% A, 95% B¹⁶⁾. Dies spricht dafür, daß die *cis*-Oxymercurierung von 1 und 9 auch konzertiert abläuft.

¹⁵⁾ H. L. Goering, R. W. Greiner und M. F. Sloan, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1391 (1961); N. A. Le Bel und J. E. Huber, ebenda **85**, 3193 (1963).

¹⁶⁾ E. Müller, unveröffentl.

Um die *cis-exo*-Stereochemie elektrophiler Additionen an Norbornen zu erklären, hat man neben sterischen Effekten die Torsionswinkelspannung¹⁷⁾ herangezogen: Da die Brückenkopf-H-Atome oberhalb der Ebene der Olefin-H-Atome liegen, muß bei einer *endo*-Addition eine ungünstige ekliptische Anordnung durchlaufen werden. Für **1** und **9** hingegen ist ein derartiger Torsionswinkelleffekt auszuschließen, da die Brückenkopf- und Olefin-Protonen praktisch ekliptisch stehen, so daß Angriff A und B gleichberechtigt sein sollten. Die Bevorzugung der Angriffsrichtung B ist daher wahrscheinlich mit der größeren Elektronendichte auf dieser Molekülseite zu erklären. Daß auch sterische Effekte eine Rolle spielen, zeigt sich darin, daß bei **1** etwas mehr Angriff aus Richtung B gefunden wird. In **1** sind die beiden H-Atome 2-H und 4-H gegenüber den entsprechenden H-Atomen in **9** infolge des Dreirings mehr von der Doppelbindung weggedreht und wirken sich so weniger sterisch hindernd aus.

In nucleophilem Lösungsmittel wie Methanol erhält man bei der Oxymymercurierung von **1**, **9** und **24** *cis*- und *trans*-Additionsprodukte. Bei Verbindung **1** und **9** ist bemerkenswert, daß beim Angriff des Quecksilberacetats aus Richtung B nur *cis*-Produkt (d. h. konzertierte *cis*-Addition), beim Angriff aus Richtung A hingegen *trans*-Produkt (d. h. Reaktion über Mercuriniumionen) gefunden wird.

**28****29**

- a) X = H, II
b) X = -C≡N-

Auf Grund sterischer und elektronischer Betrachtungen sollte die Bildung von Mercuriniumionen des Typs **28** etwa ebenso wahrscheinlich sein wie die von **29**. Bei **28** ist eine Stabilisierung des Mercuriniumions durch die Doppelbindung möglich, so daß die positive Partialladung am Kohlenstoffatom zu gering zur Abreaktion mit einem Nucleophil ist. Es stellt sich also ein Gleichgewicht von **1** bzw. **9** mit den Mercuriniumionen **28** und **29** ein, wobei **29** mit dem Nucleophil zum *trans*-Addukt abreagiert. Von **28** leitet sich hingegen kein Produkt ab, bei dieser Angriffsrichtung führt dann nur die konkurrierende konzertierte *cis*-Addition zum Produkt.

Während man bei Norbornen nur *cis*-Oxymymercurierung und bei Cyclohexen nur *trans*-Oxymymercurierung findet^{3,4)}, zeigen die obigen Ergebnisse, daß **1**, **9** und **24**, die in der Größe ihrer Ringspannung dazwischen einzuordnen sind, *cis*- und *trans*-Additionsprodukte liefern, wobei die Stereochemie vom Lösungsmittel und der Angriffsrichtung abhängt. Dies ist nicht oder nur schwierig zu erklären mit dem von *Bach* vorgeschlagenen Mechanismus⁵⁾ der Oxymymercurierung, nach dem sowohl *cis*- wie auch *trans*-Addition über Mercuriniumionen ablaufen sollen, wobei das Nucleophil entweder mit dem Quecksilberatom assoziiert ist oder nicht. Die gefundenen Ergebnisse lassen sich dagegen einfach deuten mit der Annahme eines konkurrierenden Reaktionsablaufs zwischen konzertierter *cis*-Addition und *trans*-Addition über Mercuriniumionen.

¹⁷⁾ P. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 701 (1967).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian A 60- oder Jeol JNM-MH 100-Gerät (TMS als innerer Standard), IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 421, GC-Trennung: Varian Aerograph S 700 oder 90 P.

Die Ausgangsverbindungen **1**¹⁸⁾, **8**¹⁹⁾, **24**¹⁹⁾ und Quecksilbertrifluoracetat²⁰⁾ wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit Literaturwerten bzw. authent. Proben wurden folgende Verbindungen identifiziert: **4**¹⁰⁾, **5**¹⁰⁾, **9**¹²⁾, **12**^{10,15)}, **13**^{10,15)}, **17a**¹⁰⁾, **18a**¹⁰⁾.

Umsetzung von **1** mit $Hg(OAc)_2$ in THF: 0.47 g (4 mmol) **1** und 1.27 g (4 mmol) $Hg(OAc)_2$ werden in 20 ml absol. THF 24 h gerührt. Anschließend rührt man noch 5 min mit 20 ml gesättigter, wäbr. NaCl-Lösung und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 1.60 g (97%) farblose Kristalle von **2** und **3** mit Schmp. 142°C. Verhältnis 2:3 lt. NMR-Spektrum = 2.3:1. Führt man die Reaktion in Eisessig oder CH_3CN statt in THF durch, so erhält man ebenfalls **2** und **3**.

cis-6-Acetoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-7-ylquecksilberchlorid (2 und 3), exo/endo-Gemisch: Farblose Kristalle, Schmp. 142°C. — NMR ($CDCl_3$): $\tau = 3.70-4.50$ (m, 2H); 4.73 (dd, $J = 3, 8$ Hz, *exo-O-CH*); 4.96 (dd, $J = 3, 8$ Hz, *endo-O-CH*); 6.83 (m, 3H); 7.88 (s, *endo-OAc*); 7.95 (s, *exo-OAc*); 8.5–9.3 (m, 2H); 9.75 (m, 2H). — IR (KBr): 3050, 3010, 1720 cm^{-1} .

$C_{11}H_{13}ClHgO_2$ (413.3) Ber. C 31.97 H 3.17 Gef. C 31.67 H 3.05

Demercurierung von **2** und **3**: 1.23 g (3 mmol) des Gemisches **2/3** werden mit 2 ml 2 N NaOD und 30 g 2proz. Natriumamalgam 20 h gerührt. Nach Extraktion mit $CHCl_3$ und Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 0.30 g (76%) farblose Flüssigkeit, die man mittels präp. Gaschromatographie (PGC) trennt: **4** (71%, 36 min), **5** (29%, 42 min). Verwendet man bei der Reaktion NaOH statt NaOD, so erhält man die entsprechenden nichtdeutierten Verbindungen¹⁰⁾. Die NMR-Spektren von **4** und **5** sind mit denen der undeutierten Verbindungen¹⁰⁾ identisch, jedoch fehlt bei **4** das Signal bei $\tau = 8.95$, und bei **5** ist die Intensität des Multipletts bei $\tau = 8.90$ um 1H verringert.

Umsetzung von **1** mit Quecksilbertrifluoracetat: 0.33 g (3 mmol) **1** und 1.27 g (3 mmol) Quecksilbertrifluoracetat werden 15 h in 20 ml absol. THF gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. demercuriert man das erhaltene gelbe Öl mit 2 ml 2 N NaOD und 20 g 2proz. Natriumamalgam wie oben beschrieben und erhält 0.30 g (75%) Gemisch von **4** und **5** im Verhältnis 2.2:1.

Herstellung von **9**: Das Benzolsulfonylhydrazon **8** läßt sich analog zum Tosylhydrazon¹⁹⁾ aus dem entsprechenden Keton herstellen: Schmp. 170°C. Zu 27.6 g (0.1 mol) **8**, in 100 ml absol. Äther suspendiert, tropft man unter Stickstoff 0.25 mol Methylolithium in Äther und rührt 24 h. Man hydrolysiert und erhält nach dem Abtrennen, Trocknen und Destillation der ätherischen Phase 7.1 g (67%) farblose Kristalle von **9**. Schmp. 55°C. Der Vorlauf enthält noch etwas mit Benzol verunreinigtes Produkt.

Umsetzung von **9** mit $Hg(OAc)_2$ in THF: 0.38 g (4 mmol) **9** und 0.62 g (2 mmol) $Hg(OAc)_2$ werden in 20 ml absol. THF 24 h gerührt. Nach Umwandlung mit NaCl wie oben beschrieben in die HgCl-Verbindungen erhält man 0.58 g (73%) Gemisch von **10** und **11** als farbloses Öl. In Eisessig als Lösungsmittel (Reaktionsdauer 45 min) läßt sich die Ausbeute auf 0.75 g (93%) steigern.

¹⁸⁾ A. de Meijere, O. Schallner und C. Weitemeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 3483.

¹⁹⁾ C. A. Grob und J. Hostynek, Helv. Chim. Acta 46, 1676 (1963).

²⁰⁾ H. C. Brown und M. H. Rei, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5646 (1969).

cis-2-Acetoxybicyclo[2.2.2]oct-5-en-3-ylquecksilberchlorid (**10** und **11**), *endo/exo*-Gemisch: Farblose Kristalle, Schmp. 87–90°C. – NMR (CCl₄): Die Hauptkomponente (*endo*-Verbindung) weist folgende Signale auf: $\tau = 3.45$ (m, 1H); 3.80 (m, 1H); 4.77 (dd, $J = 2.5, 8.5$ Hz, 1H, –O–CH); 6.86 (dd, $J = 2, 8.5$ Hz, 1H, –Hg–CH); 7.03 (m, 2H); 8.00 (s, 3H); 8.60 (m, 4H). Die Nebenkompente (*exo*-Verbindung) weist ein OAc-Singulett bei $\tau = 7.90$ auf. Verhältnis **10**:**11** = 8:1. – IR (KBr): 3010, 1725, 1220 cm⁻¹.

C₁₀H₁₃ClHgO₂ (401.2) Ber. C 29.93 H 3.27 Gef. C 29.71 H 3.32

Demercurierung von 10 und 11: 0.80 g (2 mmol) des Gemisches **10/11** werden mit Natriumamalgam und NaOD wie oben beschrieben demercuriert: Die erhaltene Flüssigkeit, 0.17 g (68%), wird mittels PGC (6 m Carbowax, 150°C, 250 ml H₂/min) getrennt in **12** (89%, 19 min) und **13** (11%, 24 min). Die NMR-Spektren von **12** und **13** stimmen mit denen der undeutierten Verbindungen^{10, 15} überein, jedoch sind die Intensitäten der folgenden Signale um 1H verringert: bei **12** $\tau = 8.5$ –9.2, bei **13** $\tau = 8.15$ –8.60.

Umsetzung von 1 mit Hg(OAc)₂ in Methanol: 1.18 g (10 mmol) **1** werden mit 3.18 g (10 mmol) Hg(OAc)₂ in 20 ml absol. Methanol 5 min gerührt. Die entstandenen Verbindungen werden mit NaCl wie oben beschrieben in die HgCl-Verbindungen umgewandelt: 3.3 g (86%) farblose Kristalle. Die anschließende Auftrennung durch präp. DC in CH₂Cl₂ liefert 3 Fraktionen: 1.40 g **14** (mit **16** verunreinigt), 0.30 g Gemisch **2/3** und 0.90 g **15** (mit **16** verunreinigt) (Verhältnis der Fraktionen 1.55:0.33:1).

exo-6-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-*exo*-7-ylquecksilberchlorid (**14**): Farblose Kristalle, Schmp. 145–146°C. – NMR (CCl₄): $\tau = 3.75$ –6.40 (m, 2H); 6.22 (dd, $J = 2.8, 7.5$ Hz, 1H, –O–CH); 6.60 (s, 3H); 6.80 (dd, $J = 2.8, 7.5$ Hz, 1H, –Hg–CH); 6.95 (m, 2H); 9.20 (m, 2H); 9.75 (m, 2H).

exo-6-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-*endo*-7-ylquecksilberchlorid (**15**): Farbloses Öl. – NMR (CCl₄): $\tau = 3.80$ –4.50 (m, 2H); 5.88 (t, $J = 3$ Hz, 1H, –O–CH); 6.64 (s, 3H); 6.64 bis 7.10 (m, 2H); 7.71 (t, $J = 3$ Hz, 1H, –Hg–CH); 9.00 (m, 2H); 9.72 (m, 2H).

C₁₀H₁₃ClHgO (385.3) Ber. C 31.17 H 3.40

14: Gef. C 31.30 H 3.58

15: Gef. C 31.32 H 3.53

Demercurierung von 14 und 15: 1.15 g (3 mmol) **14** (mit **16** verunreinigt) werden wie oben beschrieben mit Natriumamalgam/NaOD demercuriert, die erhaltene Flüssigkeit (0.40 g (86%)) wird mittels PGC (6 m Carbowax, 160°C, 250 ml H₂/min) getrennt in **17b** (94.5%, 25.5 min) und **18c** (5.5%, 19 min). Analog erhält man von **15** (mit **16** verunreinigt) ausgehend durch PGC-Trennung: **17c** (94.1%, 25.5 min) und **18b** (3.7%, 19 min). Die NMR-Spektren von **17b**, **17c**, **18b** und **18c** sind mit denen von **17a**¹⁰ bzw. **18a**¹⁰ identisch, es fehlt jedoch jeweils ein Multiplett bei den folgenden τ -Werten: für **17b** $\tau = 8.90$, **17c** $\tau = 8.15$, **18b** $\tau = 8.35$ und **18c** $\tau = 8.80$.

Umsetzung von 9 mit Hg(OAc)₂ in Methanol: 0.68 g (7 mmol) **9** und 1.60 g (5 mmol) Hg(OAc)₂ werden in 20 ml absol. Methanol 10 min gerührt. Nach Umsetzung mit NaCl zu den HgCl-Verbindungen wie oben beschrieben erhält man 1.75 g (90%) farbloses Öl mit Kristallen. Die präp. DC in CH₂Cl₂ liefert 3 Fraktionen: 0.85 g **19** (mit **21** verunreinigt), 0.16 g Gemisch **10** und **11** und 0.54 g **20** (mit **21** verunreinigt) (Verhältnis der Fraktionen: 1.6:0.3:1).

endo-2-Methoxybicyclo[2.2.2]oct-5-en-*endo*-3-ylquecksilberchlorid (**19**): Farblose Kristalle, Schmp. 90°C. – NMR (CDCl₃): $\tau = 3.45$ (m, 1H); 3.96 (m, 1H); 6.35 (dd, $J = 7.5, 2.2$ Hz, 1H, –O–CH); 6.68 (s, 3H); 6.93 (dd, $J = 7.5, 2.2$ Hz, 1H, –Hg–CH); 6.65–6.71 (m, 2H); 8.70 (s breit, 4H). – IR (KBr): 3050, 3010, 1085 cm⁻¹.

endo-2-Methoxybicyclo[2.2.2]oct-5-en-exo-3-ylquecksilberchlorid (20): Farbloses Öl. – NMR (CDCl_3): $\tau = 3.65$ (m, 1H); 3.99 (m, 1H); 6.00 (t, $J = 3.5$ Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}$); 6.65 (s, 3H); 7.10 (m, 2H); 7.73 (m, 1H, $-\text{Hg}-\text{CH}$); 8.25–8.90 (m, 4H).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClHgO}$ (373.2) Ber. C 28.96 H 3.51
 19: Gef. C 28.73 H 3.60
 20: Gef. C 28.66 H 3.48

Demercurierung von 19 und 20: Aus 0.75 g (2 mmol) **19** (mit **21** verunreinigt) erhält man bei der Demercurierung mit Natriumamalgam/NaOH, wie oben beschrieben, 0.20 g Umsetzungsprodukte, die mittels PGC (6 m Carbowax, 150°C, 250 ml H_2/min) getrennt werden in: **9** (40%, 2 min), **23** (3.3%, 5.5 min) und **22** (56.7%, 7 min), Verhältnis **22**:**23** = 17.4:1. – Analog erhält man aus **20** (mit **21** verunreinigt): **9** (22.0%, 2 min), **23** (5.7%, 5.5 min) und **22** (72.3%, 7 min), Verhältnis **22**:**23** = 12.6:1.

endo-2-Methoxybicyclo[2.2.2]oct-5-en (22): Farblose Flüssigkeit. – NMR (CCl_4): $\tau = 3.90$ (m, 2H); 6.60 (m, 1H, $-\text{O}-\text{CH}$); 6.83 (s, 3H); 7.23 (m, 1H); 7.50 (m, 1H); 8.0–8.5 (m, 1H); 8.5–9.1 (m, 5H).

exo-2-Methoxybicyclo[2.2.2]oct-5-en (23): Farblose Flüssigkeit. – NMR (CCl_4): $\tau = 3.80$ (m, 2H); 6.77 (s und m, 4H); 7.20–7.70 (m, 2H); 7.90–9.00 (m, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.22 H 10.21
 22: Gef. C 78.08 H 10.23
 23: Gef. C 78.31 H 10.25

Umsetzung von 24 mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Methanol: 0.20 g (2 mmol) **24** und 0.64 g (2 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ werden in 20 ml absol. Methanol 30 min gerührt und dann wie oben beschrieben mit NaCl in die HgCl -Verbindungen umgewandelt. Man erhält 0.63 g (85%) farbloses Öl, das sich mittels präp. DC in CH_2Cl_2 trennen läßt in 0.12 g **25** und 0.27 g **26**.

cis-7-Methoxytricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-8-ylquecksilberchlorid (25): Farblose Kristalle, Schmp. 62°C. – NMR (CCl_4): $\tau = 6.20$ (dd, $J = 9$, 3 Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}$); 6.61 (s, 1H); 7.07 (dd, $J = 9$, 2 Hz, 1H, $-\text{Hg}-\text{CH}$); 7.80 (m, 1H); 8.05–8.80 (m, 6H); 9.15 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H).

trans-7-Methoxytricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-8-ylquecksilberchlorid (26): Farbloses Öl. – NMR (CCl_4): $\tau = 5.75$ (t, $J = 3$ Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}$); 6.70 (s, 3H); 7.34 (m, 1H, $-\text{Hg}-\text{CH}$); 7.29 (m, 1H); 8.05–9.00 (m, 7H).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClHgO}$ (373.2) Ber. C 28.96 H 3.51
 25: Gef. C 28.97 H 3.36
 26: Gef. C 29.31 H 3.40

Demercurierung von 25 und 26: Aus 0.37 g (1 mmol) **25** erhält man bei der Demercurierung mit Natriumamalgam/NaOH 0.10 g farblose Flüssigkeit, deren Trennung durch PGC (6 m Carbowax, 150°C, 250 ml H_2/min) ergibt **24** (32%, 2 min) und **27** (68%, 6 min). Man erhält von **26** ausgehend die gleichen Ergebnisse.

7-Methoxytricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octan (27): Farblose Flüssigkeit. – NMR (CCl_4): $\tau = 6.35$ (m, $J = 3$, 8.5 Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}$); 6.80 (s, 3H); 8.1–9.0 (m, 10H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.03 H 10.25